

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6  C06D 5/00, B60R 21/26		A1	(11) 国際公開番号  WO95/32165
			(43) 国際公開日  1995年11月30日(30.11.95)
(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日  (30) 優先権データ  特願平6/130993 1994年5月20日(20.05.94)	PCT/JP95/00934 1995年5月17日(17.05.95)  JP	(74) 代理人 弁理士 梶 良之(KAJI, Yoshiyuki) 〒532 大阪府大阪市淀川区西中島3丁目11番26号 新大阪末広センタービル Osaka, (JP)	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) センサー・テクノロジー株式会社 (SENSOR TECHNOLOGY CO., LTD.)(JP/JP) 〒651-22 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番地の5 Hyogo, (JP) 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI-KAISHA)(JP/JP) 〒102 東京都千代田区富士見1丁目11番2号 Tokyo, (JP)	(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 伊藤裕二(ITO, Yuji)(JP/JP) 佐藤英史(SATO, Eishi)(JP/JP) 田口通久(TAGUCHI, Michihisa)(JP/JP) 太田耕造(OTA, Kozo)(JP/JP) 〒679-21 兵庫県姫路市豊富町豊富3903-39 日本化薬株式会社 姫路工場内 Hyogo, (JP)	(81) 指定国 CA, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類	国際調査報告書

## (54) Title : GAS GENERATOR FOR AIRBAG

## (54) 発明の名称 エアバッグ用ガス発生剤

## (57) Abstract

An airbag gas generator which can attain impact ignitability, combustion velocity and gas generation capacity comparable to those of sodium azide base gas generators and a relatively low combustion temperature while inhibiting NOx generation even when use is made of an organic amine which generates ammonia upon heat decomposition, such as azodicarbonamide. The generator comprises an organic amine, an oxidizing agent containing at least 50 wt.% of a nitrate salt and a silicone resin preferably in respective amounts of 20-50 wt.%, 40-70 wt.% and 2-20 wt.% in the form of granules or a shaped article with the silicone resin acting as a binder. Although NOx is generated when an organic amine which generates ammonia upon heat decomposition is oxidized with a conventional oxidizing agent, the use of a nitrate salt as a specific oxidizing agent serves to inhibit the generation of NOx. Since, however, the melting of the nitrate salt before ignition is an endothermic reaction, the silicone resin is added as the binder to compensate for the delay of the reaction, thereby inhibiting NOx generation and maintaining a suitable reaction velocity.

(57) 要約

アゾジカルボンアミドの如く、熱分解でアンモニアを発生するアミノ基含有有機物であっても、NO<sub>x</sub>が発生を抑制しつつ、アジ化ソーダ系ガス発生剤と同等の衝撃着火性、燃焼速度、ガス発生量及び比較的低い燃焼温度を達成するエアバッグ用ガス発生剤を提供することが本発明の目的である。

(a) アミノ基含有有機物、(b) 硝酸塩を主成分とする酸化剤、(c) シリコン樹脂んで成り、前記シリコン樹脂を介在物として造粒又は成形されているエアバッグ用ガス発生剤であり、好ましくは、(a) アミノ基含有有機物：20～50重量%、(b) 硝酸塩を重量で1/2以上含む酸化剤：40～70重量%、(c) シリコン樹脂：2～20重量%を含んで成り、前記シリコン樹脂を介在物として造粒又は成形されているエアバッグ用ガス発生剤である。熱分解でアンモニアを発生するアミノ基含有有機物を通常の酸化剤で酸化反応させると、NO<sub>x</sub>を発生するが、特定の酸化剤である硝酸塩を主成分として加えるとことで、NO<sub>x</sub>の発生を阻止する。しかし、硝酸塩着火前の融解は吸熱反応であるので、反応が遅れるのをシリコン樹脂のバインダで補い、NO<sub>x</sub>発生阻止と適度の反応速度を維持する。

情報としての用途のみ  
PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストリア	ES	スペイン	LR	リベリア	SD	スー丹
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	ベルバトス	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BF	ブルガニア・ファン	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スウェーデン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴー	IT	イタリー	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	NE	ニジエール	UAG	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CM	カムルーン	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	LB	黎巴嫩	PT	ポーランド	VN	ヴィエトナム
DE	ドイツ						

## 明細書

## エアバッグ用ガス発生剤

## 技術分野

本発明は、車両の乗員保護装置であるエアバッグを膨張させるためのガス発生器内に収容されるエアバッグ用ガス発生剤に関する。

## 背景技術

この種のエアバッグ用ガス発生剤には、適度な燃焼速度と、良好な耐熱老化性、そして発生ガスの無害性が求められることからアジ化ソーダを主成分とするものが用いられてきた。

すなわち、アジ化ソーダを基剤として、例えば、酸化剤 [ $TiO_2$ 、 $MnO_2$ 、 $Fe_2O_3$ などの金属酸化物、 $NaNO_3$ 、 $KNO_3$ 、 $Cu(NO_3)_2$ などの硝酸塩、 $KClO_4$ 、 $NaClO_4$ などの過塩素酸塩、 $KClO_3$ 、 $NaClO_3$ などの塩素酸塩など]、金属還元剤 [ $Zr$ 、 $Mg$ 、 $Al$ 、 $Ti$ など]、冷却剤 [ $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $FeSO_4$ など]、pH調整剤 [硫化鉄など]、機械的性能向上剤 [ $MoS_2$ 、 $KBf$ 、グラファイトなど]などの添加物を含むものが知られている。

このアジ化ソーダを主成分とするガス発生剤は、吸湿するとアジ化水素酸を発生する。このアジ化水素酸は、衝撃には極めて敏感で容易に爆発し、また人体に対して猛毒である。そのため、ガス発生剤はアルミカップなどの収納容器の中に厳重な密封状態にて収納し、大気に触れないようしなければならない。また、その密封状態を確認するための検査

も必要である。

更に、アジ化ソーダが燃焼すると、強アルカリ物質が生成する。このものがミストとなってガス発生器外へ放出されると、エアバッグに孔があいたりする。そのために、二重三重のフィルターを介して、ミストをガス発生器内に閉じ込めるような厳重なフィルター機能が求められる。その結果、ガス発生器の内圧が高まり、ガス発生器を構成する容器が耐圧容器になる。

このようにアジ化ソーダ系ガス発生剤は、その安全性を確保するためには、密封状態の収納容器内に収納し、更に厳重なフィルター機能を介してガス発生器から放出されるようにする必要があるため、ガス発生器の構造を複雑にするという欠点を持っている。

アジ化ソーダの持つ上記欠点が嫌われる為、種々の非アジ化ソーダ系ガス発生剤が提案されている。その一つに、分解又は燃焼によって火災を起こす危険性及び毒性が極めて低いとされるアゾジカルボンアミドを主成分とするガス発生剤がある。

特開平6-32689号公報には、アゾジカルボンアミドとオキソハロゲン酸塩からなるエアバッグ用ガス発生剤が提案されている。また、特開平6-32690号公報には、アゾジカルボンアミドをガス発生成分とし、オキソハロゲン酸塩を酸化剤とし、そして下記のような燃焼調整剤とからなるエアバッグ用ガス発生剤が提案されている。ここで、上記燃焼調整剤は、 $ZnO$ 、 $ZnCO_3$ 、尿素、 $MnO_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $CuO$ 、 $Pb_2O_4$ 、 $PbO_2$ 、 $PbO$ 、S、 $TiO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $CaO$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ から選ばれた少なくとも1種の燃焼調整剤である。

いずれもアゾジカルボンアミドの還元性を利用して、これとオキソハロゲン酸塩という特定の酸化剤とを直接反応させることにより、アジ化ソーダ

ーダ系ガス発生剤と同等の衝撃着火性、燃焼速度、ガス発生量及び比較的低い燃焼温度を達成できたとするものである。

アゾジカルボンアミドを主成分にしようとする着眼点は優れているものの、アゾジカルボンアミドとオキソハロゲン酸塩とを反応させると、人に対する許容値を遙かに越える量の  $\text{NO}_x$  が発生するおそれがある。ここに、本発明が解決しようとする課題がある。この  $\text{NO}_x$  の発生は、たとえば特開昭 50-118979 号公報に、熱分解によって窒素ガスを生成する有機系熱分解性物質と酸化剤とを反応させると、 $\text{CO}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等も若干発生するとあるように、示唆されている。

このアゾジカルボンアミドは第 2 図に示す化学式の構造を有するものであり、熱分解によってアンモニアを発生する。

発生したアンモニアとオキソハロゲン酸塩の代表例である塩素酸カリウムと過塩素酸カリウムの反応式を第 3 図に示す。

塩素酸カリウムの反応式を示す No. 1 及び過塩素酸カリウムの反応式を示す No. 2 のいずれも、 $\text{N}_2$  ガスを生成する式 a と  $\text{NO}_x$  を生成する式 b を有している。式 b の  $\text{NO}_x$  生成に対するギブス自由エネルギー  $-\Delta G_f^\circ$  は式 a の  $\text{N}_2$  ガス生成に対するギブス自由エネルギー  $-\Delta G_f^\circ$  と同じ程度に大きい。しかも、式 b も式 a と同様に生成熱  $\Delta H_f^\circ$  がマイナスの発熱反応であって、反応が促進する。すなわち、アンモニアと塩素酸カリウム及び過塩素酸カリウムの反応では、 $\text{N}_2$  ガス生成と同程度の容易さで  $\text{NO}_x$  が生成され、 $\text{NO}_x$  の発生が避けられない。

$\text{NO}$  が水と反応すると亜硝酸になり、 $\text{NO}_2$  が水と反応すると硝酸になるため、人体に対して極めて有害である。エアバッグを膨張させるガスは、膨張後は速やかにエアバッグ外に排出される。乗員が排出されたガスを多量に吸引することは避けられず、多量の  $\text{NO}_x$  を含むガス発生剤はエアバッグ用には使用できないことになる。

本発明は、上述のようにNO<sub>x</sub>発生の過程を理論的に追求し、更に反応進行過程をも理論的に追求する過程で生み出されたものであり、その目的とするところは、アゾジカルボンアミドの如く、熱分解でアンモニアを発生するアミノ基含有有機物であっても、NO<sub>x</sub>の発生を抑制しつつ、アジ化ソーダ系ガス発生剤と同等の衝撃着火性、燃焼速度、ガス発生量及び比較的低い燃焼温度を達成するエアバッグ用ガス発生剤を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

すなわち、本発明のエアバッグ用ガス発生剤は、(a)アミノ基含有有機物、(b)硝酸塩を主成分とする酸化剤、(c)シリコン樹脂を含んで成り、前記シリコン樹脂を介在物として造粒又は成形されているものである。

好ましくは、(a)アミノ基含有有機物：20～50重量%、(b)硝酸塩を重量で1/2以上含む酸化剤：40～70重量%、(c)シリコン樹脂：2～20重量%を含んで成り、前記シリコン樹脂を介在物として造粒又は成形されているものである。

更に好ましくは、シリコン樹脂の含有量が5～10重量%のものである。

アミノ基含有有機物は窒素ガス生成成分であり、通常の燃焼過程では熱分解によるアンモニアの発生を伴う。このようなアミノ基含有有機物としては、アゾジカルボンアミド、トリアミノグアニジンナイトレート、5-アミノテトラゾールがある。

硝酸塩を含む酸化剤は酸素供給成分であり、アミノ基含有有機物との組合せによって所定の温度範囲にある発火温度を選択できる。したがって、アミノ基含有有機物と酸化剤の配合における量的割合は、アミノ基

含有有機物を完全に燃焼できる化学量論量とすればよいが、燃焼速度、燃焼温度、燃焼ガス組成などを調整するためには、アミノ基含有有機物が20～50重量%に対して酸化剤が40～70重量%である。

酸化剤としては、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸バリウム、硝酸ストロンチウムなどの一種以上が使用できる。オキソハロゲン酸塩としては、塩素酸塩（塩素酸カリウム、塩素酸ナトリウム、塩素酸バリウムなど）、臭素酸塩（臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウムなど）、ヨウ素酸塩（ヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸カリウムなど）並びに過塩素酸塩、過臭素酸塩、過ヨウ素酸塩などの一種以上が使用できる。なお、この酸化剤には、 $K_2O_2$ 、 $Na_2O_2$ などの金属過酸化物を含ませることができる。

パインダとして機能するシリコン樹脂としては、常温硬化のシリコングムが最も好ましい。造粒又は成形のためには、その含有量は2～20重量%が好ましい。含有量が20%を越えると着火性が悪くなり、2%未満では成形しにくくなる。そこで特に好ましくは5～10重量%である。

つぎに、必要に応じて添加される吸熱分解性物質としては、 $ZnCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $NaHCO_3$ などの金属炭酸塩、 $MgCO_3 \cdot 2H_2O$ などの金属しづう酸塩がある。この吸熱分解性物質は、発生したガス温度の低下の為に加えられる。ガス温度が高温になると、エアバッグに及ぼす影響が無視できなくなるため、この吸熱分解性物質で温度調整を行う。

更に、本発明組成物には、その性質を損なわない範囲で、従来のアジャ化ソーダを主成分とするガス発生剤に添加される各種添加剤（上述した金属還元剤、pH調整剤、機械的性能向上剤）が含まれていてもよい。

特に本発明における酸化剤は、前記したNO<sub>x</sub>対策上、硝酸塩を主成

分とする事が必須である。即ち、前記第3図に示した反応式NO<sub>1</sub>、NO<sub>2</sub>の如く夫々N<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>を生成する反応を、硝酸塩の代表例である硝酸ナトリウム及び硝酸カリウムについて見てみると、第4図のNO<sub>1</sub>、NO<sub>2</sub>の如き反応式が得られる。これらの式から明らかな様に、NO<sub>2</sub>を発生する式のNO<sub>2</sub>生成に対するギブス自由エネルギー $\Delta G_f^\circ$ は大きなプラスの値であり、通常ではこの反応は進行しない事が分かる。一方、N<sub>2</sub>ガス生成に対するギブス自由エネルギー $\Delta G_f^\circ$ はマイナスであり、容易に反応が進行する事が分かる。この事から、アミノ基含有有機物を、硝酸塩を酸化剤として分解反応させると、NO<sub>x</sub>が発生せず無害なN<sub>2</sub>ガスのみが発生する事が分かる。

本発明では、この硝酸塩を用いる事が必須であるが、酸化剤の全てを硝酸塩とする必要はない。即ち、NO<sub>x</sub>発生を抑制できる範囲において、他の酸化剤例えばオキソハロゲン酸塩の如き一般的な酸化剤を添加する事も可能である。これは、前記第3図、及び第4図に示した反応式から明らかな様に、硝酸塩を用いる場合のNO<sub>2</sub>生成に対するギブス自由エネルギー $\Delta G_f^\circ$ は300～530 [Kcal/mol]であるのに対し、オキソハロゲン酸塩を用いる場合のそれは、-100 [Kcal/mol]程度であるので、両者を混在させても、総合反応でのNO<sub>2</sub>生成に対するギブス自由エネルギー $\Delta G_f^\circ$ がマイナスになるには、相当多量のオキソハロゲン酸塩の存在が必要になる。そこで、本発明では、NO<sub>x</sub>の発生が問題にならない程度に、これらオキソハロゲン酸塩の添加を許容している。このオキソハロゲン酸塩の添加量は、被分解物であるアミノ基含有有機物の種類、オキソハロゲン酸塩の種類等により当然異なるものであるが、少なくとも酸化剤中の50重量%以上は硝酸塩にするとよい。この割合であれば、オキソハロゲン酸塩とアンモニアとの反応により生成するNO<sub>2</sub>量を、問題のない程度に抑える事ができる。尚、かかるオキ

ソハロゲン酸塩を添加する事により、後述する硝酸塩の反応性が改善される効果も期待できる。

一方、硝酸塩は、反応前に融解して吸熱するという性質を有するため、着火性が悪く燃焼速度も遅いという特有の問題を有している。かかる硝酸塩の欠点を補うものとして、黒色火薬に代表される硫黄系化合物を含む燃焼促進剤を添加する方法が一般的であるが、硫黄系化合物の燃焼により亜硫酸ガス等の  $SO_x$  が発生し、これが前記  $NO_x$  と同様に有害ガスの問題を発生する事に加えて臭気の問題をも発生する事になる。

そこで本発明では、硝酸塩の持つかかる着火性、燃焼性に対する問題点を解決する手段として、シリコン樹脂を添加する点に大きな特徴がある。即ちシリコン樹脂は第5図に表示した構造式で示される3次元的な構造を有している。

このシリコン樹脂の構造のうち、Si基は無機物的性質を有し、R（アルキル基等）は有機物的性質を有している。従って、シリコン樹脂は、有機物であるアミノ基含有有機物と無機物である硝酸塩の間にあって、両者に馴染み且つ両者を緊密にバインドする作用を有している。その結果、両者間の熱伝導も良好になり、点火薬の燃焼による高温ガスによって、直ちに硝酸塩の融解及びアミノ基含有有機物の分解を生じ、同時に該アミノ基含有有機物の分解によって生じたアンモニアと硝酸塩との前述の反応が促進し且つ連鎖的に進行する事によって、ガス化反応が速やかに進行する事になる。

加えて、シリコン樹脂は、他のバインダに比較して、経時劣化が極めて少なく耐環境性に優れており、弹性保持力も半永久的である。そして、他物質との反応性は塩素イオンにおかされる程度で少なく、化学的安定性がある。また、酸化剤により極めて良好に燃焼し、二酸化炭素と水、そして、二酸化ケイ素を生成して、化学的に安定ではあるが燃焼阻害

は生じないという特徴を持っている。

本発明では、シリコン樹脂はバインダとしても機能するので、粉状のアミノ基含有有機物と粉状の酸化剤にシリコン樹脂を添加し、粒状に造粒或いはペレット、ストランド状に形成する事になる。この工程において、シリコン樹脂自体は熱的にも化学的にも安定な物質であるので、これをバインダとして用いる事による作業上の問題点は全く無く且つ得られた成形体の品質も安定している。

本発明のエアバッグ用ガス発生剤は、アジ化ソーダの如く厳重な密封や厳重なフィルター機構を必要としないアミノ基含有有機物を基剤とするエアバッグ用ガス発生剤を実用化することができるという効果を有する。すなわち、熱分解でアンモニアを発生するアミノ基含有有機物を通常の酸化剤で酸化反応させると、 $NO_x$ を発生するが、特定の酸化剤である硝酸塩を主成分として用いることで、 $NO_x$ の発生を阻止する。しかし、硝酸塩着火前の融解は吸熱反応であるので、反応が遅れるのをシリコン樹脂のバインダで補い、 $NO_x$ 発生阻止と適度の反応速度を維持する。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明実施のガス発生剤の試験結果を示す図であり、第2図は、アゾジカルボンアミドの化学式構造を示す図であり、第3図は、塩素酸カリウムと過塩素酸カリウムの反応式を示す図であり、第4図は、硝酸ナトリウム及び硝酸カリウムの反応式を示す図であり、第5図は、シリコン樹脂の構造式を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明を一層明瞭なものにする。し

かし、本発明がこれらの実施例のみに限定されるものではない。

〔実施例 1〕

第1図に示した組合せにおいて、下記割合で混合した。

アゾジカルボンアミド (ADCA) (和光純薬工業株式会社製)

3. 7グラム

KNO<sub>3</sub> (和光純薬工業株式会社製)

3. 5グラム

KClO<sub>3</sub> (和光純薬工業株式会社製)

2. 0グラム

シリコン樹脂 (Si-R TVゴム；信越化学工業株式会社製 KE-441T)

0. 8グラム

上述した物質に、溶剤として酢酸イソアミル5重量部を加え、10分間混練した後に、直径3mm×厚さ3mmの孔を有する型枠に入れ、24時間室温放置して硬化させ、ペレット状の錠剤とした。

この錠剤10グラムを1リットルのステンレス容器中でB/KNO<sub>3</sub>入り点火具を用いて着火燃焼させ、発生圧力の経時変化を記録した。その結果を第1図に示す。着火時間は適切であるとともに、NO<sub>x</sub>の発生量は人体に対する許容範囲であった。なお、着火時間は10 msec以内を合格、P<sub>max-t msec</sub>は100 msec以内を合格、NO<sub>x</sub> ppmは200 ppm以内を夫々合格とした。

〔実施例 2〕

ADCAに代わりトリアミノグアニジンナイトレート (TGN) (中国化薬株式会社製) を使用し、実施例1と同様に錠剤にし、1リットルタンクテストを実施した、その結果を表1に示す。着火時間は適切であるとともに、NO<sub>x</sub>の発生量は人体に対する許容範囲であった。

## 〔実施例 3〕

実施例 1 と同じ組成で、直径 2 mm の多數孔を有するパンチングメタルより押し出してストランド状に造粒し、1 リットルタンクテストを実施した、その結果を第 1 図に示す。着火時間は適切であるとともに、NO<sub>x</sub> の発生量は人体に対する許容範囲であった。

## 〔実施例 4〕

実施例 2 と同じ組成で、直径 2 mm の多數孔を有するパンチングメタルより押し出して造粒し、1 リットルタンクテストを実施した、その結果を第 1 図に示す。着火時間は適切であるとともに、NO<sub>x</sub> の発生量は人体に対する許容範囲であった。

## 〔比較例 1〕

上記 ADC A の 3. 7 グラムと塩素酸カリウム 5. 5 グラムにトラガカントゴム 0. 6 グラムを加え、溶剤として水（湯）5 重量部を加え、10 分間混練した後に、直径 3 mm × 厚さ 3 mm の孔を有する型枠の入れ、24 時間室温放置して硬化させ、ペレット状の錠剤とした。この錠剤 10 グラムを 1 リットルのステンレス容器中で B / KNO<sub>3</sub> 入り点火具を用いて着火燃焼させ、発生圧力の経時変化を記録した。その結果を第 1 図に示す。着火時間は適切であるが、人体に有害な多量の NO<sub>x</sub> を発生している。

## 〔比較例 2〕

実施例 1 と同じ組成で、バインダーに、Si - RTV ゴムに代わって同じ重量のトラガカントゴム（和光純薬工業株式会社製）を使い、錠剤にして 1 リットルタンクテストを実施した。その結果を第 1 図に示す。ペレットは着火せず、ペレット表面が焦げただけであった。

## 〔比較例 3〕

実施例 2 と同じ組成で、バインダーに、Si - RTV ゴムに代わって

同じ重量のトラガカントゴム（和光純薬工業株式会社製）を使い、錠剤にして1リットルタンクテストを実施した。その結果を第1図に示す。着火速度は遅く、実用に供しない。

#### 〔比較例4〕

実施例3と同じ組成で、バインダーに、Si-RTVゴムに代わって同じ重量のトラガカントゴム（和光純薬工業株式会社製）を使い、造粒して1リットルタンクテストを実施した。その結果を第1図に示す。着火しなかった。

#### 〔比較例5〕

実施例4と同じ組成で、バインダーに、Si-RTVゴムに代わって同じ重量のトラガカントゴム（和光純薬工業株式会社製）を使い、造粒して1リットルタンクテストを実施した。その結果を第1図に示す。着火速度は遅く、実用に供しない。

なお、実施例1～4及び比較例1～5のNO<sub>x</sub>は、株式会社ガステック製NO+NO<sub>2</sub>窒素酸化物用検知管で測定した。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、アゾジカルボンアミドの如く、熱分解でアンモニアを発生するアミノ基含有有機物であっても、NO<sub>x</sub>の発生を抑制しつつ、アジ化ソーダ系ガス発生剤と同等の衝撃着火性、燃焼速度、ガス発生量及び比較的低い燃焼温度を達成するエアバッグ用ガス発生剤として適している。

## 請求の範囲

1. (a) アミノ基含有有機物、(b) 硝酸塩を主成分とする酸化剤、(c) シリコン樹脂を含んで成り、前記シリコン樹脂を介在物として造粒又は成形されているエアバッグ用ガス発生剤。
2. (a) アミノ基含有有機物: 20~50重量%、(b) 硝酸塩を重量で1/2以上含む酸化剤: 40~70重量%、(c) シリコン樹脂: 2~20重量%を含んで成り、前記シリコン樹脂を介在物として造粒又は成形されているエアバッグ用ガス発生剤。
3. 前記シリコン樹脂の含有量が2~20重量%に代わり5~10重量%である請求の範囲第2項に記載のエアバッグ用ガス発生剤。
4. 前記アミノ基含有有機物が、アゾジカルボンアミド、トリアミノグアニジンナイトレート、5-アミノテトラゾールの一種以上である請求の範囲第1項乃至3項に記載のエアバッグ用ガス発生剤。
5. 前記硝酸塩が、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸バリウム、硝酸ストロンチウムの一種以上である請求の範囲第1項乃至3項に記載のエアバッグ用ガス発生剤。
6. 前記酸化剤が、硝酸塩の他に、塩素酸塩、過塩素酸塩、臭素酸塩、過臭素酸塩、ヨウ素酸塩、過ヨウ素酸塩の1種以上からなるオキソハロゲン酸塩を含んでいるものである請求の範囲第1項乃至3項に記載のエアバッグ用ガス発生剤。
7. (a) アミノ基含有有機物、(b) 硝酸塩を主成分とする酸化剤、(c) シリコン樹脂、(d) 金属炭酸塩、金属しづう酸塩の一種以上からなる吸熱分解性物質を含んで成り、前記シリコン樹脂を介在物として造粒又は成形されているエアバッグ用ガス発生剤。

## 第1図

No	T1/ 基含有有機物		酸化剤		バインダー		形状 mm	着火 時間 sec	P <sub>max</sub> msec	P <sub>max</sub> atm	NO <sub>x</sub> ppm
	名 称	g	名 称	g	名 称	g					
実 施 例	1	ADCA	3.7	KNO <sub>3</sub>	3.5	Si-RTV ゴム	0.8	φ 3 × 3	3.4	97.0	23.4
				KC1O <sub>4</sub>	2.0						
	2	TAGN	3.7	KNO <sub>3</sub>	4.5	Si-RTV ゴム	0.8	φ 3 × 3	3.5	63.0	43.3
				KC1O <sub>4</sub>	1.0						
比 較 例	3	ADCA	3.7	KNO <sub>3</sub>	3.5	Si-RTV ゴム	0.8	φ 2 造粒	3.7	66.5	27.8
				KC1O <sub>4</sub>	2.0						
	4	TAGN	3.7	KNO <sub>3</sub>	4.5	Si-RTV ゴム	0.8	φ 2 造粒	3.9	42.0	53.0
				KC1O <sub>4</sub>	1.0						
比 較 例	1	ADCA	3.7	KC1O <sub>4</sub>	5.5	トライカント ゴム	0.6	φ 3 × 3	9.6	124.7	25.5
				KNO <sub>3</sub>	3.3						
	2	ADCA	3.7	KC1O <sub>4</sub>	2.0	トライカント ゴム	0.8	φ 3 × 3	不 着 火	—	—
				KNO <sub>3</sub>	4.5						
	3	TAGN	3.7	KC1O <sub>4</sub>	1.0	トライカント ゴム	0.8	φ 3 × 3	24.3	480	19.3
				KNO <sub>3</sub>	3.5						
比 較 例	4	ADCA	3.7	KC1O <sub>4</sub>	2.0	トライカント ゴム	0.8	φ 2 造粒	不 着 火	—	—
				KNO <sub>3</sub>	4.5						
	5	TAGN	3.7	KC1O <sub>4</sub>	1.0	トライカント ゴム	0.8	φ 2 造粒	15.5	870	22.1
				KNO <sub>3</sub>	4.5						

## 第2図



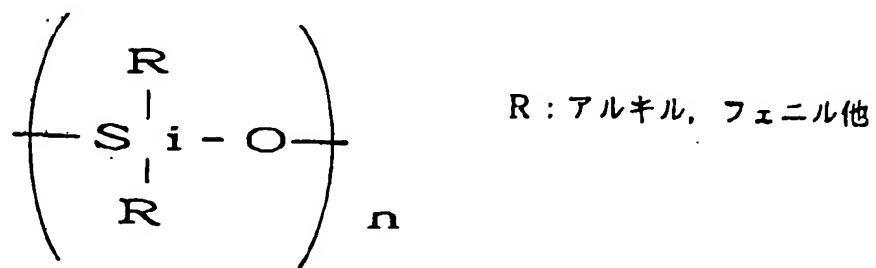
## 第3図

No	反応式	$\Delta H_f^\circ$ [Kcal·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G_f^\circ$ [Kcal·mol <sup>-1</sup> ]
1	a $\text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{KClO}_3 \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{KCl}$	-81.0	-100.0
	b $\text{NH}_3 + \frac{7}{6}\text{KClO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{7}{6}\text{KCl}$	-80.0	-106.5
2	a $\text{NH}_3 + \frac{3}{8}\text{KClO}_3 \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{8}\text{KCl}$	-75.9	-95.2
	b $\text{NH}_3 + \frac{7}{8}\text{KClO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{7}{8}\text{KCl}$	-68.1	-95.3

## 第4図

No	反応式	$\Delta H_f^\circ$ [Kcal·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G_f^\circ$ [Kcal·mol <sup>-1</sup> ]
3	a $\text{NH}_3 + \frac{3}{5} \text{NaNO}_3 \rightarrow \frac{4}{5} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 \text{O} + \frac{3}{10} \text{Na}_2 \text{O}$	-38.6	-60.4
	b $\text{NH}_3 + 7 \text{NaNO}_3 \rightarrow 8 \text{NO}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 \text{O} + \frac{7}{2} \text{Na}_2 \text{O}$	421.7	310.8
4	a $\text{NH}_3 + \frac{3}{5} \text{KNO}_3 \rightarrow \frac{4}{5} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 \text{O} + \frac{3}{10} \text{K}_2 \text{O}$	-30.9	-41.3
	b $\text{NH}_3 + 7 \text{KNO}_3 \rightarrow 8 \text{NO}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 \text{O} + \frac{7}{2} \text{K}_2 \text{O}$	511.3	539.4

## 第5図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/00934

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C06D5/00, B60R21/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C06D5/00, B60R21/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P	JP, 6-227884, A (Nippon Koki Co., Ltd.), August 16, 1994 (16. 08. 94), Claims 1, 5, 6, 7, 8, p. 2 paragraph No. (0005), p. 3 paragraph Nos. (0018), (0021), p. 4 paragraph Nos. (0021), (0024) & CN, 1083463, A & TW, 246684, A	1 - 7
Y	JP, 5-117070, A (Automotive Systems Laboratory Inc.), May 14, 1993 (14. 05. 93) & US, 5139588, A & EP, 509763, A	1 - 7
Y	JP, 3-208878, A (Automotive Systems Laboratory Inc.), September 12, 1991 (12. 09. 91) & US, 4948439, A & EP, 438851, A	1 - 6
Y	JP, 2-225159, A (Automotive Systems Laboratory Inc.), September 7, 1990 (07. 09. 90) & US, 4909549, A & EP, 372733, A	1 - 6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

July 21, 1995 (21. 07. 95)

Date of mailing of the international search report

September 12, 1995 (12. 09. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.:

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/00934

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 49-132208, A (Societe Nationale des Poudres et Explosifs), December 18, 1974 (18. 12. 74), Example 2, lines 10 to 13, lower left column, page 2 & US, 3986908, A & FR, 2190776, A & DE, 2334063, A	1 - 6
Y	JP, 6-32689, A (Nippon Koki Co., Ltd.), February 8, 1994 (08. 02. 94), Lines 6 to 7, right column, page 2, lines 1 to 10, right column, page 3 & WO, 9401381, A & EP, 607446, A	7
Y	JP, 6-32690, A (Nippon Koki Co., Ltd.), February 8, 1994 (08. 02. 94), Lines 6 to 7, right column, page 2, lines 1 to 10, right column, page 3 & WO, 9401381, A & EP, 607446, A	7

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. CL C06D 5/00, B60R 21/26

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. CL C06D 5/00, B60R 21/26

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P	JP, 6-227884, A (日本工機株式会社), 16. 8月. 1994 (16. 08. 94), 特許請求の範囲 請求項 1, 5, 6, 7, 8 p. 2 段落番号 [0005], p. 3 段落番号 [0018], [0021], p. 4 段落番号 [0021], [0024] & CN, 1083463, A & TW, 246684, A	1-7
Y	JP, 5-117070, A (オートモチブ システムズ	1-7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日  
 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献  
 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の  
 後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と  
 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため  
 に引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規  
 性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文  
 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性  
 がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 21. 07. 95	国際調査報告の発送日 12.09.95
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 田中倫子 <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">4 H 7 3 0 6</span> 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

## C(続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	ラボラトリ . インコーポレイテッド), 14. 5月. 1993 (14. 05. 93) & US, 5139588, A & EP, 509763, A	
Y	JP, 3-208878, A (オートモチブ システムズ ラボラトリ . インコーポレーテッド), 12. 9月. 1991 (12. 09. 91) & US, 4948439, A & EP, 438851, A	1-6
Y	JP, 2-225159, A (オートモチブ システムズ ラボラトリ . インコーポレーテッド), 7. 9月. 1990 (07. 09. 90) & US, 4909549, A & EP, 372733, A	1-6
Y	JP, 49-132208, A (ソシエテ ナショナル デ ブドル エ エクス ブロシブ), 18. 12月. 1974 (18. 12. 74), p. 2左欄10-13行. 実施例2 & US, 3986908, A & FR, 2190776, A & DE, 2334063, A	1-6
Y	JP, 6-32689, A (日本工機株式会社), 8. 2月. 1994 (08. 02. 94), p. 2右欄6-7行. p. 3右欄1-10行 & WO, 9401381, A & EP, 607446, A	7
Y	JP, 6-32690, A (日本工機株式会社), 8. 2月. 1994 (08. 02. 94), p. 2右欄6-7行 p. 3右欄1-10行 & WO, 9401381, A & EP, 607446, A	7

<b>PUB-NO:</b>	WO009532165A1
<b>DOCUMENT-IDENTIFIER:</b>	WO 9532165 A1
<b>TITLE:</b>	GAS GENERATOR FOR AIRBAG
<b>PUBN-DATE:</b>	November 30, 1995

#### INVENTOR INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ITO, YUJI	JP
SATO, EISHI	JP
TAGUCHI, MICHIHISA	JP
OTA, KOZO	JP

#### ASSIGNEE INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SENSOR TECH KK	JP
NIPPON KAYAKU KK	JP
ITO, YUJI	JP
SATO, EISHI	JP
TAGUCHI, MICHIHISA	JP
OTA, KOZO	JP

**APPL-NO:** JP09500934

**APPL-DATE:** May 17, 1995

**PRIORITY-DATA:** JP13099394A (May 20, 1994)

**INT-CL (IPC):** C06D005/00 B60R021/26

**EUR-CL (EPC):** C06D005/06

#### ABSTRACT:

An airbag gas generator which can attain impact ignitability, combustion velocity and gas generation capacity comparable to those of sodium azide base gas generators and a relatively low combustion temperature while inhibiting NOx generation even when use is made of an organic amine which generates ammonia upon heat decomposition, such as azodicarbonamide. The generator comprises an organic amine, an oxidizing agent containing at least 50 wt.% of a nitrate salt and a silicone resin preferably in respective amounts of 20-50 wt.%, 40-70 wt.% and 2-20 wt.% in the form of granules or a shaped article with the silicone resin acting as a binder. Although NOx is generated when an organic amine which generates ammonia upon heat decomposition is oxidized with a conventional oxidizing agent, the use of a nitrate salt as a specific oxidizing agent serves to inhibit the generation of NOx. Since, however, the melting of the nitrate salt before ignition is an endothermic reaction, the silicone resin is added as the binder to compensate for the delay of the reaction, thereby inhibiting NOx generation and maintaining a suitable reaction velocity.